PC9192 9

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09K 19/02, 19/34, C07D 213/63, 239/26, 239/34, 239/74, 285/12, 333/38, 409/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/36054

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

22. Juni 2000 (22.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/09863

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Dezember 1999 (13.12.99)

MC, NL, PI, SI

BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT,

(30) Prioritätsdaten:

198 57 352.9

11. Dezember 1998 (11.12.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CLARI-ANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONAKA, Toshiaki [JP/JP]; 1-18-10, Kubo, Kakegawa-shi, Shizuoka Pref. 436-0027 (JP). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Langenhainer Weg 11, D-65795 Hattersheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).
- (54) Title: FERROELECTRIC ACTIVE MATRIX DISPLAYS WITH WIDE OPERATING TEMPERATURE RANGE
- (54) Bezeichnung: FERROELEKTRISCHE AKTIVMATRIX-DISPLAYS MIT WEITEM ARBEITSTEMPERATURBEREICH
- (57) Abstract

The invention relates to an active matrix display containing a chiral-smectic liquid crystal mixture which contains at least one compound of the formula (I) R^1 - $(A^1-M^1)_a$ - $(A^2-M^2)_b$ - A^3 -X- B^1 - $(B^2)_c$ - R^2 , in which the symbols have the meanings given in the description.

(57) Zusammenfassung

Das Aktivmatrix-Display enthält eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, die mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält: $R^1-(A^1-M^1)_a-(A^2-M^2)_b-A^3-X-B^1-(B^2)_c-R^2$, worin die Symbole die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	
BJ	Benin	IB	Irland	MN	Mongolei	UA	Trinidad und Tobago Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien		
BY	Belarus	ıs	Island	MW	Malawi	UG US	Uganda
CA	Kanada	iT.	Italien	MX	Mexiko	us	Vereinigte Staaten von
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE		*10	Amerika
CG	Kongo	KE.	Kenia	NL	Niger Niederlande	UZ	Usbekistan
CH	Schweiz	KG		NO NO		VN	Victnam
CI	Côte d'Ivoire	KP	Kirgisistan		Norwegen	YU	Jugoslawicn
CM	•	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	2W	Zimbabwe
	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/36054 PCT/EP99/09863

Ferroelektrische Aktivmatrix-Displays mit weitem Arbeitstemperaturbereich

5

10

15

20

25

Der Ersatz der Kathodenstrahlröhre (Bildröhre) durch einen flachen Bildschirm erfordert eine Displaytechnologie, die gleichzeitig eine hohe Auflösung, d.h. mehr als 1000 Zeilen, eine hohe Helligkeit (>200 Cd/m²), einen hohen Kontrast (>100:1), eine hohe Bildfrequenz (>60 Hz), eine ausreichende Farbdarstellung (>16 Mio), ein großes Bildformat (>40 cm), eine geringe Leistungsaufnahme und einen weiten Betrachtungswinkel ermöglicht, verbunden mit niedrigen Herstellkosten. Zur Zeit existiert keine Technologie, die alle diese Merkmale gleichzeitig in vollem Umfang erfüllt.

Viele Hersteller haben auf der Basis nematischer Flüssigkristalle Bildschirme entwickelt, die seit einigen Jahren im Bereich von Notebook PC, Personal Digital Assistants, Desktop Monitore usw. im Einsatz sind. Dabei werden die Technologien STN (Supertwisted Nematics), AM-TN (Active Matrix - Twisted Nematics), AM-IPS (Active Matrix - In Plane Switching), AM-MVA (Active Matrix - Multidomain Vertically Aligned) verwendet, die in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben werden (siehe z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur; SID Symposium 1997, ISSN-0097-966X und darin zitierte Literatur). Darüber hinaus wird auf die Technologien PDP (Plasma Display Panel), PALC (Plasma Addressed Liquid Crystal), ELD (Electro Luminescent Display), FED (Field Emission Display) usw. hingewiesen, die ebenfalls im oben zitierten SID-Bericht erläutert sind.

Clark und Lagerwall (US-Patent 4,367,924) konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 kürzere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays und Fernsehgeräte geeignet, wie ein seit Mai 1995 in Japan von Canon vermarkteter Monitor zeigt.

10

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein, um einen breiten Arbeitsbereich des Displays sicherzustellen.

20

15

Die einzelnen Bildelemente (Pixel) eines LC-Displays sind üblicherweise in einer x,y Matrix angeordnet, die durch die Anordnung je einer Serie von Elektroden (Leiterbahnen) entlang der Reihen und der Spalten an der Unter- bzw. Oberseiteseite des Displays gebildet wird. Die Kreuzungspunkte der horizontalen (Reihen-) und vertikalen (Spalten-) Elektroden bilden adressierbare Pixel.

25

Diese Anordnung der Bildpunkte bezeichnet man üblicherweise als eine passive Matrix. Zur Adressierung wurden verschiedene Multiplex-Schemata entwickelt, wie sie beispielsweise in Displays 1993, Vol. 14, Nr. 2, S. 86-93 und Kontakte

10

15

20

25

1993 (2), S. 3-14 beschrieben sind. Die passive Matrixadressierung hat den Vorteil einer einfacheren Herstellung des Displays und damit verbundenen geringen Herstellkosten, jedoch den Nachteil, daß die passive Adressierung immer nur zeilenweise erfolgen kann, was dazu führt, daß die Adressierungszeit des gesamten Bildschirms bei N Zeilen das N-fache der Zeilenadressierungszeit beträgt. Bei üblichen Zeilenadressierungszeiten von ca. 50 Mikrosekunden bedeutet das eine Bildschirmadressierungszeit von ca. 60 Millisekunden bei z.B. HDTV Norm (High Definition TV, 1152 Zeilen), d.h. eine maximale Bildfrequenz von ca. 16 Hz, die für bewegte Bilder zu gering ist. Zudem ist die Darstellung von Graustufen schwierig. Mizutani et.al. haben auf der FLC-Konferenz in Brest, Frankreich (20.-24 Juli 1997, siehe Abstract Book 6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest / France) ein passives FLC-Display mit digitalen Graustufen vorgestellt, bei dem jeder der RGB-Bildpunkte (RGB= red, green, blue) in Unterpunkte unterteilt wurde, wodurch vermittels partiellem Schalten die Darstellung von Grauwerten in digitaler Form ermöglicht wird. Bei N Grauwerten unter Verwendung dreier Grundfarben (rot, grün, blau) ergeben sich 3^N Farben. Der Nachteil dieser Methode ist eine starke Erhöhung der Anzahl benötigter Bildschirmtreiber und damit der Kosten (im Falle des in Brest gezeigten Bildschirm wurden dreimal soviele Treiber benötigt, wie bei einem normalen FLC Display ohne digitale Graustufen).

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der

20

25

einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

- Aktivmatrix-LCD werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN-(twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA-(vertically aligned) oder IPS- (in plane switching) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht 10 optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle.
- Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der 15 Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix-Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355 oder in Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989, 36,(9;Pt. 1), 1895-9, sowie Dissertation Eindhoven, Niederlande 1990) vorgeschlagen.

Hartmann nutzte eine Kombination aus der sogenannten 'Quasi-bookshelf Geometrie' (QBG) von FLC und einer TFT (Thin-Film-Transistor) Aktivmatrix und erhielt gleichzeitig eine hohe Schaltgeschwindigkeit, Graustufen und hohe Transmission. Allerdings ist die QBG nicht über einen weiten Temperaturbereich stabil, da durch die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke die feldinduzierte Lagenstruktur aufbricht oder sich dreht. Darüber hinaus nutzt Hartmann ein FLC-Material mit mehr als 20 nC/cm², was bei Bildpunkten von realistischer Dimension von z.B. 0,01 mm² zu großen elektrischen Ladungen führt (bei Sättigung gilt Q = 2 A P, A= Bildpunktfläche, P= spontane Polarisation), die z.B. mit kostengünstig herstellbaren amorphen Silizium - TFT während der Öffnungszeit des TFT nicht auf den Bildpunkt gelangen können. Aus diesen Gründen wurde diese Technologie bisher nicht weiterverfolgt.

5

10

Während Hartmann die ladungskontrollierte Bistabilität zur Darstellung einer nahezu kontinuierlichen Grauskala ausnutzt, haben Nito et. al. eine monostabile FLC Geometrie vorgeschlagen (Journal of the SID, 1 / 2, 1993, Seiten 163-169), bei der das FLC Material mit Hilfe verhältnismäßig hoher Spannungen derart orientiert wird, daß nur eine stabile Lage entsteht, aus der dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes über einen Dünnschichttransistor eine Reihe von Zwischenzuständen erzeugt werden, die bei angepaßter Zellgeometrie zwischen gekreuzten Polarisatoren einer Reihe von verschiedenen Helligkeitsgraden (Grauwerte) entsprechen.

15

20

25

Der Nachteil bei der Arbeit von Nito et.al. ist nun das Auftreten einer Streifentextur, die den Kontrast und die Helligkeit dieser Zelle begrenzt (siehe Abb. 8 des o.a. Zitates). Die nachteilige Streifentextur läßt sich durch eine Behandlung mit einem hohen elektrischen Feld (20-50 V) in der nematischen bzw. cholesterischen Phase (s. S. 168 des o.a. Zitates) zwar korrigieren; jedoch ist eine solche Feldbehandlung nicht für die Massenfertigung von Bildschirmen geeignet und führt in der Regel auch nicht zu temperaturstabilen Texturen. Darüber hinaus ergibt diese Methode lediglich ein Schalten in einem Winkelbereich von bis zu maximal dem einfachen Tiltwinkel, der bei dem von Nito et. al. verwendeten Material bei ca. 22 ° liegt (s.S. 165 Abb. 6) und damit nur eine Transmission von maximal 50 % der Transmission zweier paralleler Polarisatoren ergibt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer vorzugsweise chiralsmektischen Aktiv-Matrix-Flüssigkristallanzeige, enthaltend eine vorzugsweise chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei die Flüssigkristallmischung eine sehr hohe Maximaltransmission sowie einen sehr hohen Kontrast sowie eine konstante Schwellspannung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht.

Insbesondere soll eine ferroelektrische Aktiv-Matrix-Flüssigkristallanzeige, enthaltend eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung bereitgestellt werden, wobei die Flüssigkristallmischung eine monostabile Lage einnimmt, jedoch keinerlei Streifentextur bildet, temperaturstabil ist und eine sehr hohe Maximaltransmission sowie einen sehr hohen Kontrast sowie eine konstante Schwellspannung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein chiral-smektisches Aktivmatrix-Display, enthaltend eine Flüssigkristallschicht mit einem über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstanten Tiltwinkel, sowie einem nahezu konstanten Lagenkippwinkel (Layer Leaning Angle), wobei die Flüssigkristallschicht mindestens 1 Verbindung der nachstehenden Formel (I) enthält.

20

5

10

15

Ausdrücklich einbezogen ist die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und Mischungen für Aktivmatrix-Displays, antiferroelektrische Displays sowie twisted smektische Displays.

Die Aufgabe wird insbesondere gelöst durch ein chiral-smektisches Aktivmatrix-Display, enthaltend eine Flüssigkristallschicht in Form einer monostabilen Monodomäne mit einem über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstanten Tiltwinkel, sowie einem nahezu konstanten Lagenkippwinkel (Layer Leaning Angle), wobei die Flüssigkristallschicht mindestens eine Verbindung der nachstehenden Formel (I) enthält. Das Aktivmatrix-Display enthält eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält

$$R^{1}-(A^{1}-M^{1})_{a}-(A^{2}-M^{2})_{b}-A^{3}-X-B^{1}-(B^{2})_{c}-R^{2}$$
 (I)

5

10

15

20

25

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

16 C-Atomen, worin

R¹, R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, Fluor, oder CN
 ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische
 C-Atome) Alkenyl-, Alkenyloxy-, Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2
 - b1) eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- , -OC(=O)- , -(C=O), -C(=O)O-, -Si(CH₃)₂-, -CH(Cl)- und / oder eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH- oder -C≡C und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/ oder
 - b2) eine oder mehrere -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-oder 2-fach durch F substituiert), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach durch F substituiert), Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F oder CN substituiert) oder Cylopropan-1,2-diyl

und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

mit den Maßgaben, daß nur einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff, F oder CN sein kann und zwei benachbarte -CH₂-Gruppen nicht durch -O- ersetzt sein können M^1 , M^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden

Piperazin-1,4-diyl

 A^{1}, A^{2}, A^{3}

5

10

15

20

unabhängig voneinander gleich oder verschieden Cyclohexan-1,4diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F, CH₃, CN), Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 2-Oxocyclohexan-1,4-diyl, 2-Cyclohexen-1-on-3,6-diyl, 1-Alkyl-1sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[4.5]decan-2,8-diyl, Spiro[5.5]undecan-3,9-diyl, Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1-, 2-, 3- oder 4-fach substituiert durch F), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1-, 2-, 3- oder 4-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, (1,3,4)-Oxadiazol-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, (1,3)-Oxazol-2,5-divl. Isoxazol-2,5-diyl, Indan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F oder CN), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Decalin-2,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridin-2,5diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F), Pyrazin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridazin-3,6diyl, Chinolin-2,6-diyl, Chinolin-3,7-diyl, Isochinolin-3,7-diyl, 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-2,6-diyl, Chinazolin-2,6-diyl, Chinoxalin-2,6-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch CN), Benzothiazol-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl,

25

30

 B^1

Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F, CH₃, CN), Perfluorcyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Tetrahydrofuran-2,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1-, 2-, 3-

F), Phenylen-1,3-diyl substituiert durch oder 4-fach (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1- oder 2- oder 3-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Thiophen-2,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), 1,3-Thiazol-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), 1,3-Thiazol-2,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1fach substituiert durch CN), Tetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluortetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluor-2,3-dihydro-6H-pyran-2,5diyl, 6-Fluor-3,4-dihydro-2H-pyran-2,5-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, substituiert Decalin-2,6-diyl

 B^2

5

10

15

20

25

30

Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F, CH3, CN), Cyclohex-1-en-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Phenylen-1,4diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1-, 2-, 3- oder 4-fach substituiert durch F), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF3, OCF3, gegebenenfalls 1- oder 2- oder 3-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch CN), Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Tetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluor-6.6-Difluor-2,3-dihydro-6H-pyran-2,5tetrahydropyran-2,5-diyl, diyl, 6-Fluor-3,4-dihydro-2H-pyran-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Indan-2,6-diyl,

PCT/EP99/09863

10

Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F)

 $X - (CH_2)_{n-}$, wobei

- a) eine oder zwei -CH₂-Gruppen durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können und/oder
- b) eine -CH₂CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann und ein oder mehrere H der -CH₂-Gruppen durch F ersetzt sein können
- 10 mit den Maßgaben, daß

5

20

25

30

- 1) n 2, 3 oder 4 bedeutet
- 2) zwei benachbarte -CH₂-Gruppen nicht durch -O- ersetzt sein können
- 15 a, b, c Null, 1 oder 2 mit den Maßgaben, daß
 - 1) a 1 sein muß, wenn R¹ Wasserstoff, F oder CN bedeutet
 - 2) die Summe a+b+c mindestens 1 ist
 - die in der Klammer stehenden Reste A bzw. M unterschiedliche oder gleiche Bedeutung haben können, wenn der entsprechende Index 2 ist,

mit dem hier und im folgenden geltenden Verständnis, daß die Bezeichnung von bivalenten Resten im "freien Zustand" erfolgte und maßgeblich für die Charakterisierung der Verbindungen ist, obwohl die Bezeichnungen der bivalenten Reste als Teil der gesamten Markush-Formel - worunter sowohl bildlicher als auch spiegelbildlicher Einbau verstanden werden - streng nach IUPAC jedoch anders lauten können.

Gemäß einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 keine Alkenyl- oder Alkenyloxyreste.

Das Aktivmatrix-Display ist vorzugsweise ein monostabiles ferroelektrisches Aktivmatrix-Display, enthaltend eine Flüssigkristallschicht in Form einer Monodomäne mit einer eindeutig definierten Richtung der Schichtennormalen z

der SmC-Phase, wobei die Schichtennormale z und die Vorzugsrichtung n in nematischen bzw. cholesterischen Phase (N*-Phase) einen Winkel von mehr als 5° ausbilden und die Flüssigkristallschicht aus einer ferroelektrischen (chiralsmektischen) Flüssigkristallmischung besteht, die mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält.

Vorzugsweise weist die Flüssigkristallmischung eine spontane Polarisation von <200 nC/cm², besonders bevorzugt <25 nC/cm², insbesondere <15 nC/cm² auf, wobei der nachstehend definierte Wert DT (15,1) >20 ist.

10

Die Herstellungsverfahren der für die erfindungsgemäßen Mischungen geeigneten Materialien sind im Prinzip bekannt, ebenso wie die Herstellung von Flüssigkristallmischungen aus den Einzelkomponenten.

15 So sind z.B. beschrieben

<u>Thiadiazol-Derivate</u>: EP-A-0 309 514; EP-A-0 335 348; US 5,076,961; US 5,200,109

Thiazol-Derivate: EP-A-0 309 514; EP-A-0 439 170

Pyrimidin-Derivate: EP-A-0 220 296; 220 297; 227 717; 224 579; 293 910; US

20 4.891,151; EP-B 0 308 794; US 5,200,521; US 5,370,823; DE-A 43 00 435

4-Fluorpyrimidin-Derivate: US 5,344,585; EP-A-0 158 137

<u>Pyridin-Derivate</u>: WO 86 / 06401; EP-A-0 206 228; EP-A-0 239 403; US 4,795,587; JP-A 07309858; JP-A 62207257; JP-A 05331143; JP-A 05213875; JP-A 04356464; JP-A 01031765; JP-A 08062560; DE-A 40 26 223

25 <u>fluorierte Pyridin-Derivate</u>: JP-B 2079059; US 5,389,291; US 5,630,962; US 5,445,763; DE-A 44 27 199; US 5,445,763;

2-Fluorpyrazin-Derivate: US 5,562,859

1.2.3.4-Tetrahydrochinazolin-Derivate: US 4,402,849; JP-A 08062559; JP-A 08059629; JP-A 07207267

30 Chinolin-Derivate: DE-A 195 38 404

<u>Dioxan-Derivate</u>: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 349-352; DD 249 277; DD 249 278; DD 249 279

Isoxazol-Derivate: Mol. Cryst.Liq.Cryst. 1993, 225, 175-182

Pyran-Derivate: JP-A 10168076; JP-A 10176168

Naphthalin-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 313-322; DE-A 195 17 056; DE-A 195 17 038; DE-A 195 70 60; DE-A 195 22 167; DE-A 196 52 247; WO 92 / 16500; EP-A-0 302 875

5 Indan-Derivate: EP-A-0 546 338

Fluorphenyl-Derivate: EP-A-0 210 215; GB-A 2,198,743

Difluorphenyl-Derivate: EP-A-0 210 215; EP-A-0 332 024, 332 025,

Trifluorphenyl-Derivate: EP-A-0 602 596

Tetrafluorphenyl-Derivate: EP-A-0 110 002; EP-A-0 113 293; EP-A-0 422 996;

JP 58188840; JP 59010553; JP 02180869; Mol. Cryst.Liq.Cryst. 127, 413 (1985)
 Biphenyl- und Terphenyl-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 269-304;
 EP-A-0 213 841; EP-A-0 263 843; GB-B 2,198,743; GB-B 2,200,912; EP-B-0 395 666; EP-B-0 332 006; EP-A-0 360 042

Bicyclo[2.2.2]octan-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 85-95

Cyclohexan-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 32-72; Landolt-Börnstein Bd. IV / 7a, pp. 160-176; DE-A 23 44 732; 24 50 088; 24 29 093; 26 36 684; 27 01 591; 27 52 975; DE-A 32 31 707; EP-A 0 233 267; EP-A 0 238 576

Cyclohexen-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 79 - 82; US 5,271,864; DE-A 39 30 119;

1-Alkyl-silacyclohexan-Derivate: EP-A-0 761 674; 742 222; 732 335; 727 428 meta-substituierte Mesogene: US 5,447,656

<u>Thiophen-Derivate: Flüssige Kristalle in Tabellen II, pp. 353-356; EP-A-0 458</u> 347; EP-A-0 364 923; EP-A-0 392 510; EP-A-0 459 406

25 Benzothiazol-Derivate: JP-A 09059266

20

Phenanthren-Derivate: US 5,648,021; EP-B 0 743 971; DE-A 195 24 230; DE-A 197 48 819; DE-A 196 53 010; DE-A 196 53 009; DE-A 196 53 008

Fluoren-Derivate: Landolt-Börnstein Bd. IV / 7a, pp. 36 - 41; DE-A 197 20 289

Ethin-Derivate: US 5,626,792; 5,178,791; 5,457,235; JP 10195025; WO 98

30 23637; JP 10130188; JP 10120600; EP-A-0 799 878

Ethan-Derivate: WO 98 23583; WO 98 23563; JP 10147544; JP 09235550; JP 09124660; JP 09087210; JP 06056703; DE-A 42 38 377; JP 06025030; DE-A 32 01 721

sowie Verbindungen mit den Strukturelementen

silylalkyl- EP-B-0 366 561

cyclopropylalkyl- EP-B-0 318 423 / 398 155;

perfluoralkyl- Ferroelectrics 1988, 85, 375-384 bzw. US 4,886,619, 5,082,587,

5 5,254,747, 5,262,082, 5,437,812 oder 5,482,650;

perfluorcyclohexyl DE-A 197 48 818

α-fluorcarbonyloxy, Liquid Crystals 1997, vol. 23, no.5, pp. 659-666

2,3-Difluoralkyloxy- US 5,051,506

2-Fluoralkyloxy- US 4,798,680

10 α -chlorcarbonyloxy- US 4,855,429

Methyl-verzweigte Alkylketten EP-B-0 201 578, 211 030; DE-A 196 27 899

mit nur einer Flügelgruppe: EP-A-0 541 081; EP-A-0 606 090

propionyloxy-: DD 284 894; EP-A-0 552 658; GB-B 2,235,192

tetrahydrofuranoyloxy: EP-A-0 355 561

15 <u>cyanoalkyl:</u> EP-A-0 310 620; EP-A-0 333 760; WO 89/05792

mit einer Oxiran-Gruppe: EP-B-0 263 437; EP-B-0 292 954; EP-B-0 365 820; DE-A 4133710; JP-B 2089393; JP-B 3-512741

mit einer 1.3-Dioxolan-Gruppe: EP-B-0 288 813; EP-B-0 361 272; EP-B-0 462 156; EP-B-0 351 746

20

25

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß durch den Einsatz der Verbindungen der Formel (I) Aktivmatrix-Displays zugänglich sind, in denen die ferroelektrische smektische Phase über einen großen Temperaturbereich stabil ist. Zudem ist der Tiltwinkel über einen weiten Temperaturbereich sehr stabil, d.h. er unterliegt nur sehr geringen Änderungen. Gleiches gilt für den Lagenkippwinkel.

Vorzugsweise bedeutet in der Formel (I) X -OC(=)O-, -OCH₂- oder -OC(=O)CH₂CH₂-, besonders bevorzugt -O(C=O).

Vorzugsweise bedeutet B1 Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls 1-fach oder 2-fach durch F substituiert, oder Thiophen-2,5-diyl, besonders bevorzugt Cyclohexan-1,4-diyl oder Thiophen-2,5-diyl.

WO 00/36054 PCT/EP99/09863 14

Vorzugsweise bedeutet A1 Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F substituiert), Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F substituiert), Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach durch F substituiert) oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl.

5

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) entsprechen den Formeln

$$R^{1}$$
 A B C C R^{2}

10

$$R^1$$
 A B O C R^2

$$R^1$$
 A B C R^2

worin R^1 , R^2 die weiter oben angebenen Bedeutungen haben und

15

20

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach durch F oder CN substituiert, Cylohex-1-en-1,4-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydrochinazolin-2,6diyl bedeutet

10

20

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Indan-2,5-diyl bedeutet

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach durch F oder CN substituiert, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch CN substituiert, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, bedeutet.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) entsprechen den Formeln

$$R^8 \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow R^9$$

$$R^8 \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow R^9$$

$$R^8 \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow R^9$$

worin bedeuten:

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls ortho zum Stickstoffatom durch F substituiert, 1,2,3,4-Tetrahydrochinazolin-2,6-diyl

10

15

20

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

einen bivalenten Rest, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan-1,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Phenylen-1,4-diyl

und R⁸, R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- oder -C(=O)- oder -CH=CH- mit den Maßgaben, daß R⁸, R⁹ nicht beide Wasserstoff sein können und zwei benachbarte -CH₂-Gruppen nicht durch -O- ersetzt sein können.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen entsprechen den Formeln

25 (Iala)
$$R^{8} \longrightarrow C \longrightarrow R^{9}$$

$$R^{8} \longrightarrow C \longrightarrow R^{9}$$
(Ialb)

(Ialk)

5 (Ialac)

$$R^9$$
 R^9 R^9

10 (Ialad)

15

(Ialae)

$$R9$$
 $R9$
 $R9$
 $R9$

(lalaf)

$$R^9$$
 N
 K^9
 K^9
 K^9
 K^9

30 (Ialag)

$$R^9$$
 R^9 R^9

(Ialah)

5

$$R^9$$
 R^9
 R^9
 R^9

(Ialai)

(Ialak)

20 (Ib1a)

$$R^{\theta}$$
 R^{θ}
 R^{θ}
 R^{θ}
 R^{θ}
 R^{θ}
 R^{θ}
 R^{θ}

(Ib1c)
$$R^{8} \longrightarrow N \longrightarrow R^{8}$$
(Ib1d)

(Iclp)

5

Dabei können die vorstehenden Formeln (Ia1ac) bis (Ia1ak) gegebenenfalls auch ausgenommen sein.

Die Flüssigkristallmischung des erfindungsgemäßen Displays enthält vorzugsweise neben einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I) noch 2 bis 30 weitere Verbindungen, die ausgewählt werden als ein oder mehrere Vertreter der Substanzklassen aus den Gruppen (II) bis (XVII)

$$R^{10} \longrightarrow R^{10} \longrightarrow R^{11}$$

10

15

$$R^{10} = (V) = ($$

$$R^{10}$$
 D^1 D^2 E R^{11}

$$R^{10}(- \underbrace{E})_{p} \underbrace{F^{1}}_{F^{2}} - (\underbrace{E})_{q} - R^{11}$$

(XI)
$$R^{10} = \left(\begin{array}{c} E \end{array} \right)^{p} = \left(\begin{array}{c} E \end{array} \right)^{q} R^{11}$$

(XII)
$$R^{10} \longrightarrow G^{2} \longrightarrow R^{11}$$

(XIII)
$$R^{10} \xrightarrow{P^1} P^2 \xrightarrow{P^3} (-M^{1} \xrightarrow{E})_{p} R^{11}$$

(XIV)
$$R^{10}$$
 U^1 U^2 U^3 $(-M^1 - E)^{-R^{11}}$

(XV)
$$R^{10}$$
 E $-(E)_p$ K

(XVI)

5

$$R^{10}$$
 $\left(\begin{array}{c} T^1 \end{array} \right)_q \left(\begin{array}{c} T^2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} T^3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} T^4 \end{array} \right)_S R^{11}$

$$R^{10} \xrightarrow{\qquad \qquad } T^2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R^{11}$$
(XVII)

worin bedeuten:

10 R¹⁰, R¹¹ wie R¹, R², wobei zusätzlich jeweils die terminale -CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$
 R^4
 R^5

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & R^5 \\
O & O \\
R^3 & R^6 & R^7
\end{array}$$

$$R^3$$
 Q
 R^4
 R^5

$$O \nearrow O$$
 R^3
 R^4

$$R^5$$
 O
 O
 O
 O

$$R^5$$
 R^4 R^3

$$R^5$$
 Q
 Q
 Q
 Q
 Q

10

15

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrischen Kohlenstoffatomen) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale.

 CH2-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
 - c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

R¹² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H durch F ersetzt sein können und worin auch eine oder zwei nicht benachbarte, nicht terminale – CH₂-Gruppen durch –O- ersetzt sein können

Z¹,Z²,Z³,Z⁴,Z⁵,Z⁶ unabhängig voneinander H oder F

$$-\sqrt{N}$$

5

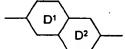
10

15

20

25

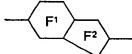
einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert,



einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Naphthalin-2,6-diyl, worin auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das auch einfach oder zweifach durch F oder CN substituiert sein kann und worin auch D¹ oder D² einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten kann

(E)

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder einfach, zweifach, dreifach oder vierfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl



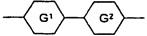
einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Indan-1-on-2,6-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzo[b]thiophen-2,5-diyl, Benzo[b]thiophen-2,6-diyl

10

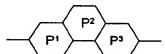
15

20

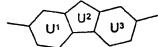
einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, (1,3,4)-Oxadiazol-2,5-diyl, (1,3)-Oxazol-2,5-diyl, Isoxazol-2,5-diyl



einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe 1,1'-Biphenyl-4,4'-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder einfach, zweifach, dreifach oder vierfach substituiert durch F, 1,1'-Phenylcyclohexyl-4,4'-diyl, 5,5'-Pyridylpyrimidin-2,2'-diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert, 5,2'-Pyridylpyrimidin-2,5'diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert, 1,2'-Phenyldioxan-4,5'-diyl, 1,2'-(2-Fluorphenyl)dioxan-4,5'-diyl, 1,2'-(2,3-Difluorphenyl)dioxan-4,5'-diyl



einen bivalenten Phenanthren-2,7-diyl-Rest, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und der auch einfach, zweifach, dreifach oder vierfach durch F substituiert sein kann und bei dem P² und / oder P³ auch einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten können



einen bivalenten Fluoren-2,7-diyl-Rest, dem auch die -CH₂-Gruppe in U² durch -C(=O)-, -CHF- oder -CF₂- ersetzt sein kann

−⟨**K**⟩

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F oder CN, Pyridin-2,6-diyl, Pyridin-2,4-diyl, Pyridin-3,5-diyl, Pyridin-4,6-diyl, Pyrimidin-4,6-diyl,

10

15

20

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CN, CH₃ oder zweifach durch F, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Perfluorcyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder F, Naphthalin-2,6-diyl, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert ist durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder F, Naphthalin-2-6-diyl, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert ist durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl

p, q, s Null oder 1 r 1 oder 2.

10

Bevorzugt bedeuten in

(II) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert

Z¹, Z² beide H oder beide F
R¹⁰, R¹¹unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder
ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische
C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine
oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch
-CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere
H-Atome durch F ersetzt sein können
mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

(III) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CN, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl,

 Z^1, Z^2 beide H oder beide F,

(IV) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert

5 Z¹, Z² beide H oder beide F,

Z³, Z⁴ beide H oder beide F

(V) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert

Z¹, Z² beide H oder beide F,

 Z^3 , Z^4 beide H oder beide F mit der Maßgabe, daß nicht Z^1 , Z^2 und Z^3 , Z^4 zugleich F bedeuten sollen

(VI)

 $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6$ ein Element dieser Gruppe ist gleich F oder (Z^1 und Z^2) oder (Z^3 und Z^4) sind beide gleich F

(VII)

20

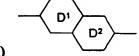
25

 Z^1 und Z^2 sind beide gleich H oder beide gleich F; Z^3 und Z^4 sind beide gleich H

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl

p, q, s Null oder 1; in der Summe Null oder 1



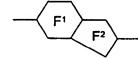
(IX) Naphthalin-2,6-diyl, das auch einfach oder zweifach durch F substituiert sein kann

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

5

10

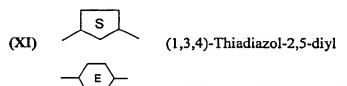
20



(X) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Indan-1-on-2,6-diyl, gegebenenfalls auch Benzothiazol-2,6-diyl

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyridin-2,5diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F p gleich 1

15 q gleich Null

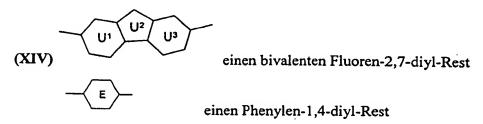


einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyridin-2,5diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl,
gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl
p gleich Null oder 1
q gleich Null oder 1, mit der Maßgabe, daß q Null bedeutet, wenn p 1 bedeutet

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe 1,1'-Biphenyl-4,4'-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, 1,1'-Phenylcyclohexyl-4,4'-diyl, 5,5'-Pyridylpyrimidin-2,2'-diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert, 5,2'-Pyridylpyrimidin-2,5'diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert

(XIII) P1 P2 P3 P3

(XIII) einen bivalenten Phenanthren-2,7-diyl-Rest, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und der auch einfach oder zweifach durch F substituiert sein kann und bei dem P² einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten kann p gleich Null



15 p Null oder 1

10

(XV) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylenl,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyridin-2,5diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, 20 gegebenenfalls einfach substituiert durch F

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F

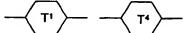
p Null oder 1

10

15

(XVI)

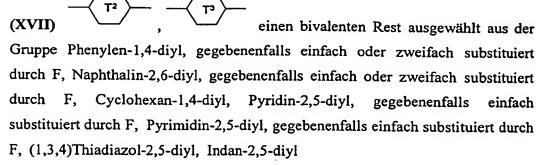
einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Naphthalin-2,6-diyl, das gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert ist durch F

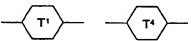


einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Naphthalin-2-6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

r gleich 1

q, s Null oder 1, in Summe 1





einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F,
 Naphthalin-2-6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F,
 Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F,
 Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, (1,3,4)Thiadiazol 2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl

q, s Null oder 1; in Summe 0 oder 1

10

15

20

25

Besonders bevorzugt bedeuten in

 Z^1 , Z^2 beide H oder beide F

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann.

(III) einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl

 Z^1, Z^2 beide H oder beide F

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann.

(IV) Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl
$$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4$$
 gleich H

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

(V) Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl
$$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4$$
 gleich H

10 R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

(VI)

5

Z¹, Z², Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶ ein Element dieser Gruppe ist gleich F oder

 Z^1 und $Z^2 = F$, Z^3 , Z^4 , Z^5 , $Z^6 = H$

20 Z^3 und $Z^4 = F$, Z^1 , Z^2 , Z^5 , $Z^6 = H$

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann.

(VII)

25

 Z^1 und Z^2 sind beide F; Z^3 und Z^4 sind beide gleich H

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale

-CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F,

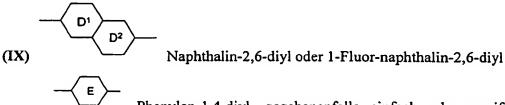
p, q, s Null oder 1; in der Summe Null oder 1

20

25

10 R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

15 mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann



Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

WO 00/36054 40 PCT/EP99/09863

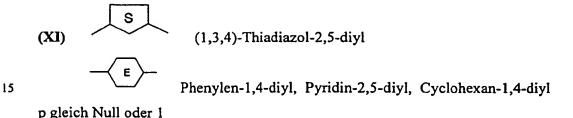
Phenylen-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-

2,5-diyl

p gleich 1 q gleich Null

10

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann



q gleich Null oder 1, mit der Maßgabe, daß q Null bedeutet, wenn p 1 bedeutet R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

20

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe 1,1'-Biphenyl-4,4'-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, 1,1'-Phenylcyclohexyl-4,4'-diyl

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

10

15

20

5

(XIII) Phenanthren-2,7-diyl, 1-Fluor-phenanthren-2,7-diyl oder 1,8-Difluor-phenanthren-2,7-diyl, bei denen P² auch einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten kann.

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann p gleich Null

(XIV) einen bivalenten Fluoren-2,7-diyl-Rest
einen Phenylen-1,4-diyl-Rest

p Null oder 1

25 R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale

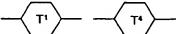
-CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

p gleich 1

10

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

15 (XVI) , Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F



Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl

r gleich 1

20

25

q, s Null oder 1, in Summe 1

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann

(XVII), Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl q, s Null oder 1; in Summe 0 oder 1

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyloder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann.

15

10

5

Die Flüssigkristallmischung besteht vorzugsweise aus 3-30 Verbindungen und enthält mindestens eine Verbindung der Formel (I) und mindestens eine Verbindung der Formel (II) und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung der Formel (III).

20

25

Vorzugsweise enthält die Flüssigkristallmischung zusätzlich mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den Gruppen (IV), (V), (VI), (VII).

Besonders bevorzugt enthält die Flüssigkristallmischung zusätzlich mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den Gruppen (VIII), (IX), (XII), (XVI, (XVII). Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die Flüssigkristallmischung zusätzlich mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den Gruppen (X), (XI), (XIV), (XV).

30 Sie kann auch mindestens eine Verbindung der Formel (XIII) enthalten.

Bevorzugt enthält die Mischung ferner mindestens 1 Verbindung ausgewählt aus der Gruppe (I) bis (XVII), bei denen

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹⁰, R¹¹ Wasserstoff sein kann und worin zusätzlich bei mindestens einem von R¹⁰, R¹¹ die terminale -CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv) ersetzt ist:

R3
$$\stackrel{}{\underset{R^4}{\bigvee}}$$
 $\stackrel{}{\underset{R^5}{\bigvee}}$ $\stackrel{}{\underset{R^4}{\bigvee}}$ $\stackrel{}{\underset{R^4}{\bigvee}}$

10

15

$$R^{5} \xrightarrow{O} \xrightarrow{R^{3}} \qquad R^{4} \xrightarrow{R^{5}} \xrightarrow{O} \qquad R^{3} \xrightarrow{O}$$

15

20

- 5 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden
 - a) Wasserstoff
 - b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrischen Kohlenstoffatomen) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

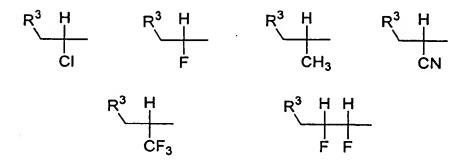
b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,

c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

Besonders bevorzugt enthält die Mischung 1 bis 5 Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe (I) bis (XVII), bei denen

R¹⁰, R¹¹ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht

terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH-, -OC(=O)-, -C(=O)O- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R¹, R² Wasserstoff sein kann und worin zusätzlich bei mindestens einem von R¹⁰, R¹¹ die terminale -CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv) ersetzt ist:



10 R³ ist Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrischen Kohlenstoffatomen) mit 1 bis 16 C-Atomen.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (V).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

10

25

30

1 bis 7 Verbindungen der Formel (V)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

15 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (VII).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI)
- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (XII).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)
- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)
- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (III)
- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)
- 10 1 bis 7 Verbindungen der Formel (V)

15

- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI)
- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (VII).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)
- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)
- 1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV).
- Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter
 - 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)
 - 1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)
 - 1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)
- 25 1 bis 7 Verbindungen der Formel (VI).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)
- 1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)
 - 1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)
 - 1 bis 7 Verbindungen der Formel (XII).

Ebenfalls bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 15 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 15 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IV)

5 .

10

25

30

1 bis 7 Verbindungen der Formel (IX).

Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (III).

Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße

15 Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VII).

Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VI).

Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (III)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (XII).

5

10

15

25

Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV).

Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VI).

20 Ebenfalls besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 25 Komponenten, darunter

1 bis 12 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 12 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 5 Verbindungen der Formel (VII).

Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 23 Komponenten, darunter,

1 bis 8 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 10 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 3 Verbindungen der Formel (III).

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung 3 bis 23 Komponenten, darunter

l bis 8 Verbindungen der Formel (I)

2 bis 10 Verbindungen der Formel (II), worin in mindestens 1 Verbindung eine -CH₂-Gruppe ersetzt ist durch -OC(=O)-

1 bis 3 Verbindungen der Formel (III).

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Mischung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung 3 bis 30 Komponenten, darunter

4 bis 8 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 10 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (X)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (XI).

15

10

In einer speziellen Ausführungsform dieser ganz besonders bevorzugten Mischung enthält die Mischung mindestens eine Verbindung der Formel (Ia), mindestens eine der Formel (Ib), mindestens 3 der Formel (II) sowie jeweils mindestens eine der Formeln (VI), (X) und (XI).

20

30

In einer im höchsten Maße bevorzugten Ausführungsform entfallen auf die mindestens je eine Verbindung der Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 1 Verbindung der Formel (Ia1h) und mindestens 1 Verbindung der Formel (Ia1v) sowie mindestens 1 Verbindung der Formel (Ib1a), wobei in (II) — N

Pyrimidin-2,5-diyl, in (VI) Z^1 und Z^2 F, in (X)

Benzothiazol-2,6-diyl und in (XI) S Thiazol-2,5-diyl bedeuten.

Ebenfalls ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Mischung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung 3 bis 30 Komponenten, darunter

4 bis 8 Verbindungen der Formel (I)

1 bis 10 Verbindungen der Formel (II)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (IV)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (VI)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (X)

1 bis 4 Verbindungen der Formel (XI).

- In einer speziellen Ausführungsform dieser ganz besonders bevorzugten Mischung enthält die Mischung mindestens eine Verbindung der Formel (Ia), mindestens eine Verbindung der Formel (Ib), mindestens drei Verbindungen der Formel (II) sowie jeweils mindestens eine der Formeln (IV), (VI), (X) und (XI).
- In einer im höchsten Maße bevorzugten Ausführungsform entfallen auf die mindestens je eine Verbindung der Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 1 Verbindung der Formel (Ia1h) und mindestens 1 Verbindung der Formel (Ia1v) optional noch mindestens eine Verbindung der Formel (Ia1n) sowie mindestens 1 Verbindung der Formel (Ib1a), wobei in (II)
- Pyrimidin-2,5-diyl, in (IV) Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, in (VI) Z¹ und Z² F, in (X) Benzothiazol-2,6-diyl und in (XI) S Thiazol-2,5-diyl bedeutet.

In einer speziellen Ausführungsform der ganz besonders bevorzugten 20 Flüssigkristallmischung bedeuten in

25

Z¹, Z² beide H oder beide F,

- R¹⁰ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 6 bis 14 C-Atomen, worin auch eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- und/oder -C(=O)-,
- R¹¹ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 6 bis 14 C-Atomen, worin auch eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- und/oder -C(=O)-,

Cyclohexan-1,4-diyl

R¹⁰ einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 6 bis 14 C-Atomen, worin auch eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- und/oder -C(=O)- und worin auch ein H-Atom ersetzt sein kann durch F

R¹² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkyloxy- Rest von 6 bis 14 C-Atomen, worin auch eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- und/oder -C(=O)-

- In einer ganz speziellen Ausführungsform der ganz besonders bevorzugten Flüssigkristallmischung bedeuten
- (II) 5-Alkyl-2-(4-alkyloxyphenyl)pyrimidin, 5-Alkyl-2-(4-alkyl15 carbonyloxyphenyl)pyrimidin, 5- Alkylcarbonyloxy-2-(4alkyloxyphenyl)pyrimidin oder 5-Alkyl-2-(4-alkyloxy-2,3difluorphenyl)pyrimidin

und in

20

- (III) R¹⁰ einen geradkettigen Alkyloxy-Rest von 6 bis 14 C-Atomen, worin ein H-Atom durch F ersetzt ist R¹² Wasserstoff
- Vorzugsweise enthält die chiral-smektische Flüssigkristallmischung 10-60 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I). Besonders bevorzugt enthält die Mischung 10-60 % von 1-15 Verbindungen der Formel (I). Besonders bevorzugt enthält die Mischung 10-60 % von 1-15 Verbindungen der Formel (I) und 40-90 % von 2-15 Verbindungen der Formel (II). Insbesondere enthält sie 10-60 % von 1-15 Verbindungen der Formel (I), 40-90 % von 2-15 Verbindungen der Formel (II) und 1-40 % von 1-15 Verbindungen aus der Gruppe (III), (IV), (V),

(VI) und (VII), wobei die Gesamtmenge 100 % ergibt. Die Prozentangaben sind Gew.-%.

Die Erfindung betrifft auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I), ausgewählt aus Verbindungen der Formel (XX), worin bedeuten

$$\begin{array}{c|c} H_2n+_1CnX & & \\ \hline & N & \\ \hline & N & \\ \hline & O & \\ \hline & CmH_2m+_1 \\ \hline \end{array}$$

5

n	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	•	•	-	1	-	,	-	•	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

n	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	8
m	3	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3
X	-	•	1	-	-	-	•	-	•	-	-	•	-	-	-	-	•	•	1	•	-	-	-	-

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
m	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	1	•	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	•	•	-	-	-	,	-	-	-

n	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	0	O	0	0	0	О	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	O	o	0	0	0

n	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	o	O	0	0	0	0	0
t .								1 1																
L		L									L				ا ا									
n	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
n m	8	8	8	8	8	8		8	Ĺ	9	9		_	L		L		L	10	10	10	10	10	10 10

Verbindungen der Formel (XXI), worin bedeuten:

5

10

15

2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, 4-Fluor-pyrimidin-2,5-diyl oder

Phenylen-1,4-diyl oder gegebenenfalls Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch F

2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, 4-Fluor-pyrimidin-2,5-diyl oder

Phenylen-1,4-diyl oder gegebenenfalls Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch F

mit den Maßgaben, daß a) einer der Ringe W¹/W² einer der stickstoffhaltigen Heterocyclen sein muß und vorzugsweise n, m Werte von 1 bis 14 annehmen und X-O- oder eine Einfachbindung bedeuten kann. n kann auch eine ganze Zahl von 2 bis 10 und m eine ganze Zahl von 3 bis 10 sein

oder vorzugsweise

- b) die Gruppierung W¹-W² ungerichtet 3-Fluor-biphenyl-4,4'-diyl oder 2-Fluor-biphenyl-4,4'-diyl bedeutet, wobei n, m und X nachstehende Bedeutungen
- 20 haben

WO 00/36054 56 PCT/EP99/09863

c) die Gruppierung W¹-W² ungerichtet 2,3-Difluor-biphenyl-4,4'-diyl bedeutet, wobei n, m Werte von 1 bis 14 annehmen und X -O- oder eine Einfachbindung beudeuten kann.

Gegebenenfalls kommen auch noch die Kombinationen n = 9, m = 3-10, X = -10 und n = 8, m = 3-10, X = 0 in Betracht.

Verbindungen der Formel (XXII), worin bedeuten:

 n
 8
 8
 8
 8
 8
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 10
 10
 10
 11
 12
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13
 13

n	13	13	13	14	14	14	14	14	14	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8
m	9	10	11	5	6	7	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	4	7	8	9
X	-	-	•	-	,	-	-	-	1	О	0	O	O	0	0	0	O	0	0	O	o	0

n	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11
m	10	11	11	3	4	6	7	8	9	10	11	3	6	7	8	9	10	11	3	4	6
X	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0

n	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	14
m	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	O	O

n	14	14	14	14	14	14	14
m		6					
X	0	0	0	0	0	0	0

10

Verbindungen der Formel (XXIII), worin bedeuten:

WO 00/36054

5

n	9	9	9	9		لــــا														11	11	11	11	11	11
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	11
X	•	-	•	•	•	•	1	•	•	•	•	•	,	•		•	•	-	-	•	•	•	-	-	-

n	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	14	14	14	14	14
m	4	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8
X	-	-	•	-	-	,	-	,	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	•	-

n	14	14	14	14	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8
m	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4
X	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	O	0	0	0	0	0

 n
 8
 8
 8
 8
 8
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9
 9</t

n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0

10 Verbindungen der Formel (XXIV), worin bedeuten:

n	8	8	. 8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8
X	•	•	•	-	•	•	-	-	-	-	•	•	•	-	-	•	-	•	•	·	•	•	•	•

n	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13
m	9	10	11	4	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7
X	-	•	•	•	•	•	•	•	-	•	•	1	1	•	•		ı	•	-	•	•	•	•	-

n	13	13	13	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14
m	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X	-	-	•	-	-	•	-	-	-	•	-	•	-

Verbindungen der Formel (XXV), worin bedeuten:

n	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

n	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5
m	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

n	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8
m	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	O	0	0

10

n	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10
m	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X	0	О	0	0	0	0	O	O	O	0	O	O	0	0	0	O	0	O	0	0	O	0	O	O

WO 00/36054 60 PCT/EP99/09863

n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	6	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	o	0	0	0

n	13	13	13	13
m	8	9	10	11
X	0	0	0	0

5 oder gegebenenfalls

10

n	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	•	•	•	•	-	-	-	-	•	-	•	-	-	•	•	-	-	-	-	-	•	•	-

n	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5
m	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8
X	-	•	•	•		•	•	-	•	-	-	-	-	-	-	-	1	•	•	-	-	-	-	-

n	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8
m	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5
X	-	-	-		•		1	-	-	•	•	·	•	•	-	-	-	•	-	•	-	•	,	-

n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	6	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7
X	•	•	•	•	•			•	•	-	-	1	•	-	-	,	•	-	•	•	•	•	•	-

n	13	13	13	13
m	8	9	10	11
X	•	•	-	-

5 Verbindungen der Formel (XXVI), worin bedeuten:

$$H_2m+_1Cm$$

O

F

N

OCn H_2n+_1

n	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	11
m	3	4	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	.6	7	8	9	10	3

n	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13
m	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10

10

15

Verbindungen der Formel (XXVII), worin bedeuten:

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
m	3	4	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	•	•	•	-	-	-	-	•	-	•	•	-	,	-	•	,	1	-	-	-	-	-	•
n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13
m	3	4	5	6	7	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	•	•	1	•	•	•	1	-
																				_				
n		13	13	14	14	14	14	14	Ľ	14	14	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8
m	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	О	0	0	0	0	Ο	0	0	0	0	О	0	0
n	8	8	8		9		9	9	9	9		9		i !							10	11	11	11
m	8	9	10	11	3	4	5	6		8	9	10			_		6	7	8	9	10	3	4	5
X	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0
······································																								
n	11	11	11	11	11	11	11	12		12	12	12			12		13	13	13	13	13			
m	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	0	0	О	О	О	0

Verbindungen der Formel (XXIX), worin bedeuten:

n	6	6	6	7	7	7	7	7
m	7	8	9	4	6	8	9	10
X	-	-	•	•	-	-	•	-

n	8	8	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10
m	8	10	3	4	6	7	8	9	10	8	9	19
X	•	1	•	•	-	•		-	•	-	•	-

n	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7
m	3	4	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0

n	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10
m	3	4	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	10	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	0	О	О	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	Ο	0	O	0	0	0

5 Verbindungen der Formel (XXX), worin bedeuten:

n	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
m	3	5	6	7	8	9	10	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10

WO 00/36054 PCT/EP99/09863

n	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10

Die Erfindung betrifft auch Verbindungen der allgemeinen Formel (II), ausgewählt aus Verbindungen der Formel (XXXI), worin bedeuten:

$$H_2n+_1Cn$$
 CmH_2m+_1

5

10

n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				•		•	•	•	•	•								-						
n	12	12	12	12	12	12	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	6	6	6	6	6	6	6	6
m	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	O	0	0	0	O	o	0
									-														لــــا	
n	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9
m	11	12	35	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	8	9	10	11	12	3	4	5
X	O	0	O	O	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	О	0	0	O	0	О	O	O	0
<u> </u>						•	L													L	!			
n	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11
m	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9
X	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	o	О	0	О	O	0	O	0	0	0
	•						•																	
n	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14
m	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3
X	10								7	6			$\overline{}$	6		\overline{a}				\overline{a}	$\overline{}$	$\overline{}$		$\overline{}$

n	14	14	14	14	14	14	14	14	14
m	4	5	6	7	8	9	10	11	12
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Verbindungen der Formel (XXVIII), worin bedeuten:

5

n	11	12	13	14	13	14	12	13	14	13	14	10	11	12	13	14	13	14	9	10	11	12	13	10
m	5	5	5	5	6	6	7	7	7	8	8	9	9	9	9	9	10	10	11	11	11	11	11	12
X	1		•		•	•	•	1	-	•	•	-	•	•	•	-	•	-	-	•	-	•	-	•

n	11	12	13	14	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8
m	12	12	12	12	4	5	6	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8	9	10	11	12	4	6
X	-	•	-	-	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O

n	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11
m	8	10	11	12	4	5	6	8	9	10	11	12	4	5	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	O	O	0	Ō	O	0	O	O	0	0	0

n	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12
m	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	11	12
X	0	0	O	0	0	0	0	O	0	0	0	O	0

10

Gegebenenfalls Verbindungen der Formel (XXXII), worin bedeuten:

$$H_{2n+1}C_n \longrightarrow N \longrightarrow O \longrightarrow C_mH_{2m+1}$$

n	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7					
m	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5					
																					•				
n	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10
m	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6
n	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13			
m	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4			
n	13	13	13	13	13	14	14	14	14	14	14	14	14												
m	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9								•				

10

und Z in allen Fällen H oder F bedeutet.

Allgemein sind Thiophencarbonsäureester, bei denen der Heterocyklus nicht fluoriert sein kann, in der EP-A-0 364 923 beschrieben. In EP-A-0 459 406 sind Thiophencarbonsäureester beschrieben, in denen die Phenylgruppe durch Fluor substituiert sein muß. In EP-A-0 392 510 muß die Phenylengruppe 2,3-Cyanosubstituiert sein.

Allgemein sind Tetrahydrochinazoline in US 4,402,849 beschrieben. Ein Beispiel für derartige Verbindungen findet sich in JP-A-08059629, wie auch in JP-A-08062559 und JP-A-07207267.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. In den 20 Beispielen 1-15 werden erfindungsgemäße Mischungen angegeben.

Beispiel 1

5

Eine LCD Testzelle wird hergestellt aus zwei handelsüblichen, mit Indium-Zinnoxid leitfähig transparent beschichteten Glasplatten. Diese werden mit der Orientierungsschicht LQT-120 (Hersteller: Hitachi Chemicals KK), diese mit N-

- Methylpyrrolidon auf 8.3% ihres ursprünglichen Feststoffgehaltes verdünnt, durch Spin-coating beschichtet (2500 U/min, 10 sec), durch Erhitzen gehärtet (230°C, 1 Stunde) und anschließend einem Reibeprozeß zwecks Orientierung unterzogen (Reibestoff: Rayon-Typ YA-20-R*, clearance 0.2 mm, 1 mal, 700 U/min Walzendrehzahl, 10 cm/s Substratgeschwindigkeit, 10 cm Rollendurchmesser).
- Die geriebenen Gläser werden bei paralleler Ausrichtung der Reiberichtung zu Testzellen verklebt und mittels Abstandhalter auf einen Abstand von 1,3 $\,\mu m$ eingestellt.

Eine Mischung bestehend aus

Verbindung	Gehalt	Struktur
1	24.1%	C ₉ H ₁₀ ————————————————————————————————————
2	24.1%	C ₈ H ₁₇ ——OC ₆ H ₁₃
3	19.2%	$c_{10}H_{21}$ $c_{7}H_{15}$
4	28.9%	C ₁₁ H ₂₃
5	3.8%	(S) C ₂ H ₁₇

mit den Phasenübergängen I / N* 81.6-85.9 und N* / Sc* 59.3°C wird in die Zelle gefüllt und durch Abkühlen zunächst in der nematischen bzw. cholesterischen Phase orientiert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt und die Zelle im Bereich von 61.3°C bis 57.3°C mit einer Abkühlrate von 2 K/min in den Bereich der Sc* -Phase (chiral smektisch C) überführt. Dabei bildet sich eine monostabile Monodomäne aus. Diese ist gekennzeichnet durch eine gewisse Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels, die durch Untersuchungen im Polarisationsmikroskop beurteilt wurde.

Die Ergebnisse werden angegeben durch den Wert DT(T1, 1), was bedeutet, daß ausgehend von einer unteren Temperatur T1 im gesamten Bereich von T1 bis (T1+DT) der Tiltwinkel sich weniger als 1 ° verändert. Z.B. bedeutet DT(15,1)=22, daß im Bereich 15 °C bis 37 °C sich der Tiltwinkel um maximal 1 ° verändert.

Die Werte für DT sollen generell möglichst groß sein, um einen breiten Arbeitstemperaturbereich ohne größere Abweichung des Direktors zu ermöglichen. Angaben von DT erfolgen stets in Grad Celsius.

Für die nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wird die oben beschriebene Orientierung so durchgeführt, daß die Spannung von 3 Volt im Temperaturbereich von +- 2 °C am N/Sc* Phasenübergang angelegt wird.

Die Mischung gem. Beispiel 1 weist die folgenden Werte auf: DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1): 25 / 21 / 18 / 16 und somit, wie auch die folgenden Beispiele belegen, einen breiten Bereich der Arbeitstemperatur.

WO 00/36054 69 PCT/EP99/09863

Beispiel 2

Eine Mischung aus 19,28 % der Verbindung 1, 19,28 % der Verbindung 2, 15,36% der Verbindung 3, 23,12% der Verbindung 4 und 3,04 % der Verbindung 5 aus Beispiel 1 sowie 20% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 97.7-92.8 und N* / Sc* 58.9 ° C und die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1): 30 / 27 / 25 / 21.

Beispiel 3

Eine Mischung nachstehender Zusammensetzung weist die Phasenübergänge I / N* 78.9 - 74.4 und N* / Sc* 57.3 °C auf sowie die Werte DT(10,1) / DT(15,1) / DT(30,1): 22,5 / 20 / 17,5 .

Ver bindung	0-1-1	
v Cr Onidding	Genalt	Struktur
1	19.2%	C ₀ H ₁₉ ————————————————————————————————————
2	19.2%	C ₈ H ₁₇ ————————————————————————————————————
3	15.4%	C 10 H 21 - N - C 7 H 18
4	23.1%	с ₁₁ H 25—С 2 H 11
5.	10.0%	C ₉ H ₁₉ C ₇ H ₁₅
6	10.0%	C ₉ H ₁₀ C ₈ H ₁₇
7	3.0%	

Beispiel 4

Eine Mischung aus 16,32 % der Verbindung 1, 16,32% der Verbindung 2, 18,1% der Verbindung 3, 19,6% der Verbindung 4, 8,5% der Verbindung 5, 8,5 % der Verbindung 6, 2,55% der Verbindung 7 aus Beispiel 3 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 92.2-87.8 und N* / Sc* 57.7 ° C und die Werte : DT(10,1) / DT(15,1) / DT(30,1): 27,5 / 23,8 / 18.

Beispiel 5
Eine Mischung aus

Gew.%	Struktur
10,0%	C ₁₀ H ₂₁ ——N——————————————————————————————————
10,0%	C ₈ H ₁₇ ——OC ₁₀ H ₂₁
8,0%	C ₆ H ₁ , — OC ₆ H ₁ ,
8,0%	C 9 H 10 O C 6 H 13
10,0%	C ₀ H ₁₀ OC ₀ H ₁₇
10,0%	$C_{10}H_{21}$ O O $C_{7}H_{15}$
21,0%	C ₁₁ H ₂₃ ——N—O—C ₅ H ₁₁
10,0%	С _в н,,о—о
10,0%	C ₆ H ₁₃ ————————————————————————————————————
3,0%	(S) C ₀ H ₁₇

besitzt die Phasenübergänge I/N* 90.0 - 87.2 und N*/ S_{C} * 65.1 °C sowie die Werte DT(15,1)/DT (20,1)/DT (25,1)/DT (30,1): 30/27/25/25.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

$$c^{\iota_0}H^{2\iota} - \bigcap_{i=1}^{n} c^{\varrho}H^{\iota_1}$$

hat die Phasenübergänge I/N* 94.9 - 92.2 und N*/Sc* 65.7 °C und die Werte DT(15,1)/DT(20,1)/DT(25,1)/DT(30,1) 33,8/30/27,5/26,3.

Beispiel 7

10

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I/N* 89.7 - 87.5 und N*/Sc* 66.3 °C und die Werte

DT(15,1)/DT(20,1)/DT(25,1)/DT(30,1) 27,5/25/22,5/20.

Beispiel 8

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

20 hat die Phasenübergänge I / N* 93.9 - 91.1 und N* / Sc* 67.6 °C und die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 30 / 27,5 / 25 / 25.

Beispiel 9

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 92.1 - 89.6 und N* / Sc* 63.1 °C und die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 26,3 / 23,8 / 22,5 / 20.

Beispiel 11

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 89.1 - 86.7 und N* / Sc* 61.4 °C und die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 27,5 / 26,3 / 22,% / 21,3.

Beispiel 12 10

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 98.0 - 94.2 und N* / Sc* 71.7 °C sowie die Werte: DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 32,5 / 31,3 / 32,5 / 30.

Beispiel 13

15

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 89.5 - 87.2 und N* / Sc* 69.7 °C sowie die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 42,5 / 40 / 35,5 / 32. 20

Beispiel 14

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 95.1 - 92.1 und N* / Sc* 64.6 °C sowie die Werte DT(15,1)/DT(20,1)/DT(25,1)/DT(30,1) 35 / 40 / 35,5 / 31,5.

Beispiel 15

Eine Mischung aus 85% der Mischung aus Beispiel 5 und 15% der Verbindung

hat die Phasenübergänge I / N* 99.6 - 96.0 und N* / Sc* 63.2 °C sowie die Werte DT(15,1) / DT (20,1) / DT (25,1) / DT (30,1) 32,5 / 30 / 28,8 / 26.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden anhand der Beispiele 16-25 näher erläutert.

Beispiel 16

5-Octyl-thiophen-2-carbonsäure- 4-(2-fluor-3-hexyloxy-pyridin-6-yl)phenyl-ester

15

20

25

$$H_{13}C_6O$$
 C_6H_{17}

0,8 g 4-(2-Fluor-3-hexyloxy-pyridin-6-yl)phenol und 0,7 g 5-Octylthiophen-2-carbonsäure werden in Gegenwart von 0,6 g Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ml Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung durch Filtration, Säulenchromatografie und Umkristallisation resultieren 1 g farblose Kristalle mit dem Schmp. 101°C und dem Klärpunkt 124°C.

Analog werden erhalten:

Beispiel 17

5-Hexyl-thiophen-2-carbonsäure- 4-(2-fluor-3-hexyloxy-pyridin-6-yl)phenyl-ester mit Schmp. 95°C und Klärpunkt 126 °C.

5 Beispiel 18

5-Butyl-thiophen-2-carbonsäure- 6-(4-octyloxyphenyl)-2-fluor-pyridin-3-yl-ester

$$H_{17}C_8O$$

N

N

S

 C_4H_9

mit Schmp. 86°C und Klärpunkt 114°C.

10

Beispiel 19

5-Butyl-thiophen-2-carbonsäure-4-(5-decyl-4-fluor-pyrimidin-2-yl)phenyl-ester

$$\mathsf{H}_{21}\mathsf{C}_{10} = \mathsf{N} \\ \mathsf{N} \\ \mathsf{S} \\ \mathsf{C}_{4}\mathsf{H}_{9}$$

15

Beispiel 20

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

$$H_5C_2$$
 N
 C_5H_{11}

20

Phasenfolge X 114 N 216 I

Beispiel 21

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(6-nonyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

Phasenfolge X 112 Sc 124 SA 143 N 204 I

5

Beispiel 22

trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-4-(6-nonyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

Phasenfolge X 111 (S_C 100) S_A 124 N 202 I

10

Beispiel 23

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(6-propyloxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

Phasenfolge X 99 N 175 I

15

Beispiel 24

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(6-hexyloxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

Phasenfolge X 100 N 155

20

Beispiel 25

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(6-octyloxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2-yl)phenyl-ester

Phasenfolge X 97 (S_C 95) N 145 I

25

Beispiel 26

trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-(5-tetradecyl-pyrimidin-2-yl)phenylester Phasenfolge X 555 $_2$ 96 Sc 130 N 151 I

30 Beispiel 27

trans-4-Hexylcyclohexancarbonsäure-4-(5-tetradecyl-pyrimidin-2-yl)phenylester Phasenfolge X 77 S $_2$ 105 S $_c$ 133 N 147 I

Beispiel 28

trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-4-(5-tetradecyl-pyrimidin-2-yl)phenylester Phäsenfolge X 41 S $_2$ 108 S $_c$ 136 N 148 I

5 Beispiel 29

trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-2-(4-undecylphenyl)pyrimidin-5-yl-ester Phasenfolge X 77 S_A 165 N 171 I

Beispiel 30

5-Pentylthiophen-2-carbonsäure-2-(4-undecylphenyl)pyrimidin-2-yl-ester
Phasenfolge X 86 S_A 91 N 111 I

Beispiel 31

5-Pentyl-thiophen-2-carbonsäure-4-(2-fluor-4-undecyl-phenyl)phenylester
15 Phasenfolge X 41 N 79 I

Beispiel 32

5-Pentyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyridin-2-yl)-2-fluorphenyl]ester Phasenfolge X 74 N 89 I

20

Beispiel 33

5-Pentyl-thiophen-2-carbonsäure-4-(5-undecyl-pyridin-2-yl)phenylester Phasenfolge X 61 S₂ 65 S_c 89 N 112 I

20

25

30

Patentansprüche

1. Aktivmatrix-Display, enthaltend eine chiral-smektische
5 Flüssigkristallmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens 1 Verbindung der Formel (I) enthält

$$R^{1}-(A^{1}-M^{1})_{a}-(A^{2}-M^{2})_{b}-A^{3}-X-B^{1}-(B^{2})_{c}-R^{2}$$
 (I)

worin die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

R¹, R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, Fluor, oder CN
 ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische
 C-Atome) Alkenyl-, Alkenyloxy-, Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit
 2 16 C-Atomen, worin
 - b1) eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O-, -OC(=O)-, -(C=O), -C(=O)O-, -Si(CH₃)₂-, -CH(Cl)- und / oder eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH- oder -C≡C und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder mehrere -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach durch F substituiert), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach durch F substituiert), Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F oder CN substituiert) oder Cylopropan-1,2-diyl

und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

mit den Maßgaben, daß nur einer der Reste R¹, R² Wasserstoff, F oder CN sein kann und zwei benachbarte -CH₂-Gruppen nicht durch -O-ersetzt sein können

10

15

20

25

30

M¹, M² unabhängig voneinander gleich oder verschieden

-C(=0)O-, -OC(=O)-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-,

-CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C-,

-CH₂CH₂C(=0)O-, -OC(=0)CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -OCH₂CH₂CH₂-,

-CH₂CH₂CH₂O- -OCH₂CF₂CH₂-, - CH₂CF₂CH₂O- oder eine Einfachbindung

A1, A2, A3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F, CH3, CN), Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 2-Oxocyclohexan-1,4-diyl, 2-Cyclohexen-1-on-3,6-diyl, 1-Alkyl-1sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[4.5]decan-2,8-diyl, Spiro[5.5]undecan-3,9-diyl, Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF3, OCF3, gegebenenfalls 1-, 2-, 3- oder 4-fach substituiert durch F), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF3, OCF3, gegebenenfalls 1-, 2-, 3oder 4-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, (1,3,4)-Oxadiazol-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, (1,3)-Oxazol-2,5-diyl, Isoxazol-2,5-diyl, Indan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F oder CN), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Decalin-2,6-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridin-2,5diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F), Pyrazin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridazin-3,6diyl, Chinolin-2,6-diyl, Chinolin-3,7-diyl, Isochinolin-3,7-diyl, Chinazolin-2,6-diyl, 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin-2,6-diyl, Chinoxalin-2,6-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch CN), Benzothiazol-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl

Bl

5

10

15

20

25

30

Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F, CH3, CN), Perfluorcyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-1,4-diyl, diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Cyclopentan-1,3-divl. Cycloheptan-1,4-diyl, Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Tetrahydrofuran-Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF3, OCF3, gegebenenfalls 1-, 2-, 3oder 4-fach substituiert durch F), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH3, CF3, OCF3, gegebenenfalls 1- oder 2- oder 3-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Thiophen-2,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), 1,3-Thiazol-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), 1,3-Thiazol-2,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1fach substituiert durch CN), Tetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluortetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluor-2,3-dihydro-6H-pyran-2,5diyl, 6-Fluor-3,4-dihydro-2H-pyran-2,5-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls substituiert durch F), Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, durch F), Decalin-2,6-diyl

B² Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch F, CH₃, CN), Cyclohex-1-en-1,4-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1-, 2-, 3- oder 4-fach substituiert durch F), Phenylen-1,3-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach substituiert durch CN, CH₃, CF₃, OCF₃, gegebenenfalls 1- oder 2- oder 3-fach substituiert durch F), Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

1,3-Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch CN), Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Tetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluor-tetrahydropyran-2,5-diyl, 6,6-Difluor-2,3-dihydro-6H-pyran-2,5-diyl, 6-Fluor-3,4-dihydro-2H-pyran-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F), Indan-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach substituiert durch F)

10 $X - (CH_2)_{n-}$, wobei

- a) eine oder zwei -CH₂-Gruppen durch -O- oder -C(=O)ersetzt sein können und/oder
- b) eine -CH₂CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann und ein oder mehrere H der -CH₂-Gruppen durch F ersetzt sein können

mit den Maßgaben, daß

- 1) n 2, 3 oder 4 bedeutet
- zwei benachbarte -CH2-Gruppen nicht durch -O- ersetzt sein können

20

25

30

- a, b, c Null, 1 oder 2 mit den Maßgaben, daß
 - 1) a 1 sein muß, wenn R¹ Wasserstoff, F oder CN bedeutet
 - 2) die Summe a+b+c mindestens 1 ist
 - 3) die in der Klammer stehenden Reste A bzw. M unterschiedliche oder gleiche Bedeutung haben können, wenn der entsprechende Index 2 ist.
- 2. Aktivmatrix-Display nach Anspruch 1, enthaltend eine Flüssigkristallschicht in Form einer Monodomäne mit einer eindeutig definierten Richtung der Schichtennormalen z der SmC-Phase wobei die Schichtennormalen z und die Vorzugsrichtung n der nematischen bzw. cholesterischen Phase (N*-Phase) einen Winkel von mehr als 5° ausbilden

und die Flüssigkristallschicht aus einer ferroelektrischen (chiral smektischen) Flüssigkristallmischung besteht, die mindestens 1 Verbindung der Formel (I) enthält.

5

- 3. Display nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung eine spontane Polarisation <200 nC / cm² aufweist und DT (15,1) > 20 ist.
- 10 4. Display nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in (I)
 - X -OC(=)0-, -OCH2- oder -OC(=0)CH2CH2- bedeutet.
- 5. Display nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in (I)
 - B1 Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert, oder Thiophen-2,5-diyl bedeutet.
- 20 6. Display nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in (I)
 - A1 Pyrimidin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F substituiert),
 Pyridin-2,5-diyl (gegebenenfalls 1-fach durch F substituiert),
 Phenylen-1,4-diyl (gegebenenfalls 1- oder 2-fach durch F substituiert), oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl bedeutet.

25

30

7. Display nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung aus 3 bis 30 Verbindungen besteht und mindestens 1 Verbindung der Formel (I) und mindestens 1 Verbindung der nachstehenden Formel (II) und gegebenenfalls mindestens 1 Verbindung der nachstehenden Formel (III) enthält

$$R^{10} \longrightarrow R^{11}$$
(II)

$$Z^{1}$$
 Z^{2}
 L
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}
 R^{10}

worin bedeuten:

10

15

 R^{10} , R^{11} wie R^{1} , R^{2} , wobei zusätzlich jeweils die terminale -CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

10

15

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrischen Kohlenstoffatomen) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
- b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
- b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

R¹² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H durch F ersetzt sein können und worin auch eine oder zwei nicht

85

PCT/EP99/09863

benachbarte, nicht terminale -CH2-Gruppen durch -O- ersetzt sein können

 Z^1,Z^2,Z^3,Z^4,Z^5,Z^6 unabhängig voneinander H oder F

WO 00/36054

10

25

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyrazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert,

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch CN, CH₃ oder zweifach durch F, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Perfluorcyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl.

Display nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung aus 3 bis 30 Verbindungen besteht und mindestens eine Verbindung der Formel (I) und mindestens eine Verbindung der Formel (II) und mindestens eine weitere Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe (III), (IV), (V), (VI), (VII) enthält, wobei die Verbindungen der Formeln (II) und (III) wie in Anspruch 7 definiert sind,

$$Z^1$$
 Z^2Z^3
 Z^4
 Z^{10}
 Z^{10}

WO 00/36054 86 PCT/EP99/09863

$$Z^1$$
 Z^2
 Z^3
 Z^4
 R^{10}
 (V)

wobei die Symbole und Indices die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben.

9. Display nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung aus 3 bis 30 Verbindungen besteht und mindestens eine Verbindung der Formel (I) und mindestens eine Verbindung der Formel (II) und mindestens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII) enthält, wobei die Verbindungen der Formeln (II) und (III) wie in Anspruch 7 definiert sind.

(VIII)

5

$$R^{10}(-\left(\begin{array}{c}E\end{array}\right)_{p}\overline{F^{1}}$$

$$F^{2}-\left(\left(\begin{array}{c}E\end{array}\right)_{q}-R^{11}$$

$$(X)$$

(XI)
$$R^{10} = \left(\begin{array}{c} E \end{array} \right)^{p} = \left(\begin{array}{c} E \end{array} \right)^{q} R^{11}$$

(XII)
$$R^{10} \longrightarrow G^1 \longrightarrow G^2 \longrightarrow R^{11}$$

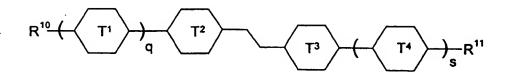
(XIII)
$$R^{10}$$
 P^1 P^2 P^3 $(-M^1 \times E)_p R^{11}$

(XIV)
$$R^{10}$$
 U^1 U^2 U^3 $(-M^1 - E)^{-R^{11}}$

(XV)
$$R^{10}$$
 E $(E)_p$ K

 R^{10} $\left(\begin{array}{c} T^1 \end{array} \right)_q \left(\begin{array}{c} T^2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} T^3 \end{array} \right)_s R^{11}$

(XVI)



(XVII)

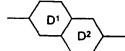
5

10

15

20

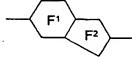
wobei die Symbole und Indices die in Anspruch 7 bzw. nachstehend angegebene Bedeutung haben:



einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Naphthalin-2,6-diyl, worin auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das auch einfach oder zweifach durch F oder CN substituiert sein kann und worin auch D¹ oder D² einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten kann



einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder einfach, zweifach, dreifach oder vierfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl



einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Indan-1-on-2,6-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Benzothiazol-2,6-diyl, Benzothiazol-2,5-diyl, Benzo[b]thiophen-2,5-diyl, Benzo[b]thiophen-2,6diyl

10

15

20

25

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe (1,3,4)Thiadiazol-2,5-diyl, (1,3)-Thiazol-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, (1,3,4)Oxadiazol-2,5-diyl, (1,3)-Oxazol-2,5-diyl, Isoxazol-2,5-diyl

- G^1 G^2

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe 1,1'-Biphenyl-4,4'-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder einfach, zweifach, dreifach oder vierfach substituiert durch F, 1,1'-Phenylcyclohexyl-4,4'-diyl, 5,5'-Pyridylpyrimidin-2,2'-diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert, 5,2'-Pyridylpyrimidin-2,5'diyl, gegebenenfalls in einem oder beiden der Heterocyclen einfach durch F substituiert, 1,2'-Phenyldioxan-4,5'-diyl, 1,2'-(2-Fluorphenyl)dioxan-4,5'-diyl, 1,2'-(3-Fluorphenyl)dioxan-4,5'-diyl, 1,2'-(2,3-Difluorphenyl)dioxan-4,5'-diyl

- p_1 p_2 p_3 p_3

einen bivalenten Phenanthren-2,7-diyl-Rest, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und der auch einfach, zweifach, dreifach oder vierfach durch F substituiert sein kann und bei dem P² und / oder P³ auch einen (gesättigten) Alicyclus bedeuten können

 U^1 U^2 U^3

einen bivalenten Fluoren-2,7-diyl-Rest, bei dem auch die -CH₂-Gruppe in U² durch -C(=O)-, -CHF- oder -CF₂- ersetzt sein kann

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,3-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F oder CN, Pyridin-2,6-diyl, Pyridin-2,4-diyl, Pyridin-3,5-diyl, Pyridin-4,6-diyl, Pyrimidin-4,6-diyl,

10

15

30

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder F, Naphthalin-2,6-diyl, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert ist durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl

einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch CN oder F, Naphthalin-2-6-diyl, bei dem auch ein oder zwei Ring-C-Atome durch N ersetzt sein können und das gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert ist durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, (1,3)-Dioxan-2,5-diyl, Indan-2,5-diyl, gegebenenfalls im aromatischen Ring einfach oder zweifach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl

p, q, s Null oder 1r 1 oder 2.

- 10. Chiral smektische Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 1 bis
 7, enthaltend 10 bis 60 % einer oder mehrerer Verbindungen der
 Formel (I).
 - 11. Chiral smektische Flüssigkristallmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 10 bis 60 % von 1 bis 15 Verbindungen der Formel (I) und 40 bis 90 % von 2 bis 15 Verbindungen der Formel (II) enthält.

12. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (XX), worin bedeuten:

$$H_2N+_1CnX$$
 O CmH_2m+_1

mit n ganze Zahl von 2 bis 10

m ganze Zahl von 3 bis 10

X Einfachbindung oder O,

ausgenommen n=5, m=4, X=Einfachbindung

10

5

Verbindungen der Formel (XXI), worin bedeuten:

--{w'}--

Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, 4-Fluor-pyrimidin-2,5-diyl oder Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder

zweifach substituiert durch F

---\(\varphi^2\right)---

Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, 4-Fluor-pyrimidin-2,5-diyl oder Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch F

- 20 mit den Maßgaben, daß a) einer der Ringe W¹/W² einer der stickstoffhaltigen Heterocyclen sein muß oder
 - b) W¹-W² ungerichtet 3-Fluor-biphenyl-4,4'-diyl, 2-Fluor-biphenyl-4,4'-diyl oder 2,3-Difluor-biphenyl-4,4'-diyl bedeutet

n ganze Zahl von 1 bis 14

m ganze Zahl von 1 bis 14

X Einfachbindung oder O,

Verbindungen der Formel (XXII), worin bedeuten:

5

n	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	11	12	13	13	13	13	13
m	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	6	11	6	6	4	5	6	7	8
X	-	-	-	-	-	-	·	•	•	•	•	٦.	1	•	•	-	•	-	1	-	-	-	-	-

n	1	3	13	13	14	14	14	14	14	14	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8
m	1	9	10	11	5	6	7	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	4	7	8	9
X	1		-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	Ο	0

n	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11
m	10	11	11	3	4	6	7	8	9	10	11	3	6	7	8	9	10	11	3	4	6
X	0	0	O	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Ο.	0

n	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	14
m	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4
X	0	o	o	o	0	O	o	o	O	О	0	O	0	0	0	O	O	0	0	O	0	O	0	0

n)]	14				
m	5	6	7	8	9	10	11
X	0	0	0	0	0	0	0

10

Verbindungen der Formel (XXIII), worin bedeuten:

٢	n	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11
-	m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	11
	x	-	-	-	•	-	-	-	•	-	-	-	-	-	•	-	•	-	ı	-	-	-	-	-	-	

n	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14	14	14	14	14	14
m	4	6	7	8	9	10	11	3	4						10				5		7	8
X	-	-	-	-	-	-	-	-		-	•	•	•	-	-	-	-	_	-	-	-	-

n	14	14	14	14	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8
m	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4
X	-	-	-	-	0	0	O	o	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	0

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10
m	5	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X	0	0	o	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Verbindungen der Formel (XXIV), worin bedeuten:

10

15

5

n ganze Zahl von 8 bis 14

m ganze Zahl von 3 bis 11

X Einfachbindung

ausgenommen n=11, m=3 oder 5, X Einfachbindung,

Verbindungen der Formel (XXV), worin bedeuten:

5 n ganze Zahl von 2 bis 13

m ganze Zahl von 3 bis 11

X O oder Einfachbindung

ausgenommen n=2, m=11, X=O; n=5, m=5, X=O,

10 Verbindungen der Formel (XXVI), worin bedeuten:

$$\mathsf{H_2m+_1Cm} \longrightarrow \mathsf{O} \quad \mathsf{F} \quad \mathsf{N} \quad \mathsf{OCnH_2n+_1}$$

n ganze Zahl von 5 bis 13

m ganze Zahl von 3 bis 10

ausgenommen n=8, m=5,

Verbindungen der Formel (XXVII), worin bedeuten:

$$H_2n+_1Cn-X$$
 N
 O
 H_2m+_1Cm

n	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
m	3	4	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	-	-	•	•	-	-	•	-	-	-	•	•	•	-	•	-	•	•	-	•	-	-	,

n	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	
m	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	•	•	-	•	-	-	-	-	
n	13	13	13	14	14	14	14	14	14	14	14	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8
m	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	6	7
X	-	-	-	-	•	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	이
L																								
n	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11
m	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5		ļ	8	9	10	3	4	5
X	0	0	O	0	O	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u> </u>		·		•																				
n	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	<u> </u>	<u> </u>	<u></u>	13
m	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10	
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	0	0	0	0	0

Verbindungen der Formel (XXIX), worin bedeuten:

$$\mathsf{H_2n+_1Cn-X} - \mathsf{O} - \mathsf{H_2m+_1Cm}$$

n	6	6	6	7	7	7	7	7
m	7	8	9	4	6	8	9	10
X	-	-	-	-	-	-	-	-

n	8	8	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10
m	8	10	3	4	6	7	8	9	10	8	9	19
X	-	-	•	•	-	-	-	•	•	-	-	-

n	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7
m	3	4	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9	10
X	0	O	0	0	0	o	0	0	0	0	O	0	0	0	o

n	8	8	8	8	8	8	8	8	9	. 9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10
m	3	4	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	10	4	5	6	7	8	9	10
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	0	0	0	O	0

Verbindungen der Formel (XXX), worin bedeuten:

n ganze Zahl von 5 bis 13

m ganze Zahl von 3 bis 10

ausgenommen n=8, m=4; n=9, m=3,

13. Verbindungen der allgemeinen Formel (II) gemäß Anspruch 7, ausgewählt aus Verbindungen der Formel (XXXI), worin bedeuten:

$$H_2n+_1Cn$$
 CmH_2m+_1

n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12
m	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6
X	-	-	•	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	•	1	•	•	-	-	-	•	-	٠

n	12	12	12	12	12	12	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	6	6	6	6	6	6	6	6
m	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0
n	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9
m	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	8	9	10	11	12	3	4	5
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	О	0	0	0	0	0	0	0	0
n	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11
m	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9
X	O	0	0	0	0	O	0	O	O	0	O	O	0	0	0	0	О	0	0	0	0	0	0	0
n	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	14
m	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	3
X	0	0	0	O	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	O	0	0	0	0	0
										_										•				

n	14	14	14	14	14	14	14	14	14
m	4	5	6	7	8	9	10	11	12
X	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Verbindungen der Formel (XXVIII), worin bedeuten:

n		11	12	13	14	13	14	12	13	14	13	14	10	11	12	13	14	13	14	9	10	11	12	13	10
n	1	5	5	5	5	6	6	7	7	7	8	8	9	9	9	9	9	10	10	11	11	11	11	11	12
X		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	•	-

																							_	
n	11																							
m	12	12		•													1		, ,		ľ	I		_
X	†-	-	-	-	0	0	0	o	o	O	o	0	0	o	0	О	0	O	O	0	0	0	0	0

n	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	11	11	11	11
m	8	10	11	12	4				9]									5	Ĺ	7
X	0	o	o	O	O	0	O	0	0	0	0	O	О	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

n	11	11											
m	8							7					
X	O	O	o	O	0	O	0	0	0	0	0	0	0

5 Verbindungen der Formel (XXXII), worin bedeuten:

$$H_{2n+1}C_n$$
 C_mH_{2m+1}

n	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7
m	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5

n	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10
m	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6

n	10	10	10	11	11	11	11	11	11	11	11	12	12	12	12	12	12	12	12	13	13	13
m	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4

n	13	13	13	13	13	14	14	14	14	14	14	14	14
m	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	7	8	9

tri. attornal Application No PCT/EP 99/09863

A. CLASSIF IPC 7	C09K19/02 C07D239/74	C09K19/34	C07D213/63 C07D333/38	C07D239/26 C07D409/12	CO7D239/34
According to	International Patent Clas	sification (IPC) or to both	national classification	and IPC	
	SEARCHED ·				
Minimum do IPC 7	cumentation searched (cl CO9K	zasification syste m foliov	ved by classification s	mbols)	
Documentati	ion searched other than m	inimum documentation t	o the extent that such	documents are included in	the fields searched
			(name of data base a	nd, where practical, search	terms used)
	ENTS CONSIDERED TO				
Category *	Citation of document, wi	th Indication, where app	ropriate, of the relevar	t passages	Relevant to daim No.
X,P	BARBARA (DE CO) 9 Decem page 3, 11m	184 A (WINGEN E); AVENTIS R nber 1999 (19 ne 25 - line ne 19 - line	ES & TECΉ GM 99-12-09) 35		1-3
X	(JP); TAKE: 6 February page 5 -pag	A (HOECHST A ICHI AYAKO (J 1997 (1997-0) Je 8 IO; examples	P); LI JI (J 2-06)		1,4-7
X	4 December	D6 A (CANON K 1991 (1991-1 ne 43 -page 5 age 66	2-04)		1
X Fust	her documents are listed	n the continuation of bo	x C.	Patent family membe	rs are listed in annex.
	her documents are listed in stegories of cited documents		k C.	Patent family membe	rs are listed in annex.
"A" docume consk "E" earlier filing of "L" docume which citation "O" docume other "P" docume "P" do	ent defining the general at dered to be of particular re document but published o	ate of the art which is no levance n or after the internation to on priority claim(e) or ubilication date of anothe (as specified) closure, use, exhibition international filing date is	ot r "Y" or	or priority date and not in cited to understand the printerstand to prive the price of the common to considered not involve an inventive accument of particular relecannot be considered to document is combined with ments, such combination in the art.	
	ectual completion of the I	nternational search		Date of mailing of the inte	
	mailing address of the ISA	lce, P.B. 5816 Patentias	n 2	Authorized officer	
1	NL - 2280 HV Rijev	/IJK 1040, TX. 31 651 epo ni,		Boulon, A	

Int dional Application No PCT/EP 99/09863

		PC1/EP 99/09863
C.(Continue	ktion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 308 794 A (H0ECHST AG) 29 March 1989 (1989-03-29) cited in the application page 2, line 2 - line 32; examples 1-12	1,4-6,12
X	WO 92 11241 A (HOECHST AG) 9 July 1992 (1992-07-09) page 58 -page 59; claims 1-9; example 20	1,4-6,12
X		1,4-7,12

International application No.

PCT/EP/09863

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	mational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. X	Claims Nos.: - because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
	See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	emational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark	on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
	No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No. PCT/EP 99/09863

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Field I.2 (continued)

The valid patent claims nos. 1-13 relate to a disproportionately large number of possible compounds/mixtures of which only a small proportion can be supported by the description under the terms of Article 6 of the PCT and/or can be considered as being disclosed in the patent application under the terms of Article 5 of the PCT. In the case in question, the patent claims lack the corresponding support and the patent application lacks the corresponding disclosure to such a degree that a meaningful search with respect to the entire scope of protection sought seems impossible.

As a result, the search was directed towards those parts of the patent claims which appear to be supported and disclosed in the above-mentioned sense, i.e. the parts relating to the compounds/mixtures indicated in the embodiments nos. 1-33, including closely related homogeneous compounds.

The applicant is reminded that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1 (e) PCT). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (Article 19 PCT) or to cases where the applicant provides new patent claims in keeping with the procedure mentioned in Chapter II of the PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

tra ational Application No PCT/EP 99/09863

	tent document I in search report		Publication date	Patent tamily member(8)	Publication date
DE	19825484	A	09-12-1999	WO 9964538 /	16-12-1999
WO	9704039	Α	06-02-1997	JP 9031459 /	A 04-02-1997
				JP 9183973 /	
				CN 1214073	
				EP 0839173 /	
				WO 9724351	
				EP 0883618 A	
				JP 2000502688	
				US 6022492	A 08-02-2000
EP	459406	Α	04-12-1991	JP 2691946	
				JP 4029988	
				AT 133669	
					D 14-03-1996
					T 13-06-1996
				US 5395551	A 07-03-1995
EP	0308794	A	29-03-1989	DE 3731639	
					T 15-04-1994
				CA 1324791	
				•	A 24-04-1989
					B 04-12-1996
				NO 176276	
			*	US 4891151	A 02-01-1990
WO	9211241	Α	09-07-1992	DE 4111461	
				AT 185342	
				DE 59109158	
					A 06-10-1993
					A 21-07-1999
					B 13-12-1995
					T 16-12-1993 A 20-05-1993
				US 5630962	M 20-05-199/
JP	8059629	Α	05-03-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. attonates Aktenzelohen
PCT/EP 99/09863

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09K19/02 C09K19/34 C07D213/63 CO7D239/26 C07D239/34 C07D239/74 CO7D285/12 C07D333/38 CO7D409/12 Nach der Internationalen Patentikassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO9K Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anapruch Nr. X.P DE 198 25 484 A (WINGEN RAINER ; HORNUNG 1-3 BARBARA (DE); AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Seite 3, Zeile 25 - Zeile 35 Seite 9, Zeile 19 - Zeile 63 X WO 97 04039 A (HOECHST AG ; NONAKA TOSHIAKI 1,4-7 (JP); TAKEICHI AYAKO (JP); LI JI (JP);) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Seite 5 -Seite 8 Ansprüche 1-10; Beispiele 1-12 X EP 0 459 406 A (CANON K K) 1 4. Dezember 1991 (1991-12-04) Seite 3, Zeile 43 -Seite 5, Zeile 41 Seite 13 -Seite 66 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie "T" Spätere Veröffentlichung, die nech dem Internationalen Anmeldedetum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden. Ist und mit der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kolldiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen. Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteihaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genarmten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanepruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, werin die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tür einen Fachmann nahellegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenberung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 3 0, 05, 00 9. Mai 2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevolkmächtigter Bedlensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

b astionalee Aldenzeichen
PCT/EP 99/09863

Kategorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Betr. Anspruch Nr.
VETOGOLIO.	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Bett. Arapitest Nr.
(EP 0 308 794 A (HOECHST AG) 29. März 1989 (1989-03-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 2 - Zeile 32; Beispiele 1-12	1,4-6,12
(WO 92 11241 A (HOECHST AG) 9. Juli 1992 (1992-07-09) Seite 58 -Seite 59; Ansprüche 1-9; Beispiel 20	1,4-6,12
(CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 24, 10. Juni 1996 (1996-06-10) Columbus, Ohio, US; abstract no. 328597, IWAKI, TAKASHI ET AL: "Tetrahydroquinazoline compound and liquid-crystal composition, liquid-crystal element, and display device containing same" XP002137247 Zusammenfassung & JP 08 059629 A (CANON KK, JAPAN) 5. März 1996 (1996-03-05) in der Anmeldung erwähnt	1,4-7,12
	·	·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rinternationalee Aktenzeichen PCT/EP 99/09863

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchlerbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Ansprüche Nr. well sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Ansprüche Nr. Ansprüche Nr. Well sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. Ansprüche Nr. well es sich dabei um abhängige Ansprüche handeit, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangeinder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchlerbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der entorderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die enforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recher- chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er- faßt
Bemerkungen hinzichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche .1-13 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen/Mischungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall sind die Patentansprüche nicht entsprechend gestützt und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen/Mischungen wie sie in den Ausführungsbeispielen 1-33 angegeben sind, einschliesslich nahverwandter homogener Verbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Verörfentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Ira Bonales Aktenzeichen
PCT/EP 99/09863

	echerchenberich rtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE	19825484	Α	09-12-1999	WO 9964538 A	16-12-1999
WO	9704039	Α	06-02-1997	JP 9031459 A	04-02-1997
				JP 9183973 A	15-07-1997
				CN 1214073 A	14-04-1999
				EP 0839173 A	06-05-1998
				WO 9724351 A	10-07-1997
				EP 0883618 A	16-12-1998
				JP 2000502688 T	07-03-2000
				US 6022492 A	08-02-2000
EP	459406	Α	04-12-1991	JP 2691946 B	17-12-1997
				JP 4029988 A	31-01-1992
				AT 133669 T	15-02-1996
				DE 69116735 D	14-03-1996
				DE 69116735 T	13-06-1996
	······································		·	US 5395551 A	07-03-1995
EP	0308794	A	29-03-1989	DE 3731639 A	30-03-1989
				AT 103905 T	15-04-1994
				CA 1324791 A	30-11-1993
				JP 1106873 A	24-04-1989
				KR 9616120 B	04-12-1996
				NO 176276 B	28-11-1994
				US 4891151 A	02-01-1990
WO	9211241	Α	09-07-1992	DE 4111461 A	15-10-1992
				AT 185342 T	15-10-1999
				DE 59109158 D	11-11-1999
				EP 0563146 A	06-10-1993
				EP 0930301 A	21-07-1999
				JP 7116152 B	13-12-1995
				JP 5509109 T	16-12-1993
				US 5630962 A	20-05-1997
JP	8059629	Α	05-03-1996	KEINE	

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.